

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-021068

(43)Date of publication of application : 29.01.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 03-175283

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 16.07.1991

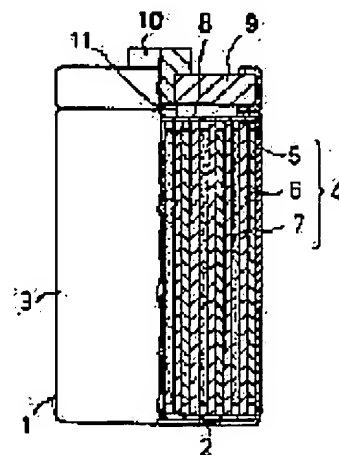
(72)Inventor : ISHIHARA YOJI  
NOSE HIROYOSHI  
MOCHIZUKI YUJI  
ASAMI YOSHIAKI

## (54) NONAQUEOUS SOLVENT SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve charging/discharging cycle life and to obtain a high capacity maintenance factor by using a conductive carbon paste solution, to which a small amount of water soluble high polymer is used for a conductive layer on a negative polar body.

**CONSTITUTION:** A negative material 5 formed out of Li held by a carbon material that is a baked body of organic compound, or of alkaline metal comprising mainly Li, a separator 6, and a positive electrode 7 in which a Li including oxide compound is a positive electrode active material, are layered in an integrated manner in this order so as to form a band material, which is wound into spiral so that the negative electrode 5 is situated outside. The separator 6 is composed of a polypropylene porous film for which an electrolytic solution is impregnated. A conductive carbon paste solution, to which a small amount of water soluble high polymer is added, is used for a conductive layer on the negative electrode 5.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3062304

[Date of registration]

28.04.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-21068

(43)公開日 平成5年(1993)1月29日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/62	Z	8520-4K		
4/02	D	8939-4K		
10/40	Z	8939-4K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平3-175283	(71)出願人	000003539 東芝電池株式会社 東京都品川区南品川3丁目4番10号
(22)出願日	平成3年(1991)7月16日	(72)発明者	石原 洋司 東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内
		(72)発明者	能勢 博義 東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内
		(72)発明者	望月 裕二 東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内
		(74)代理人	弁理士 猪股 祥晃

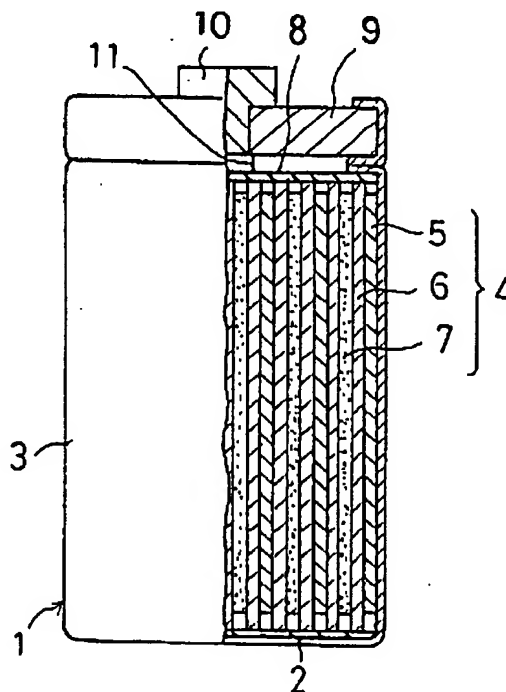
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水溶媒二次電池

(57)【要約】 (修正有)

【目的】負極合剤を所定の導電層を介して負極集電体に被覆することにより、負極合剤を電氣的に良好に被覆した負極体を備え、充放電時に上記各部材の界面でのガス発生を抑制した非水溶媒二次電池を提供する。

【構成】有機化合物の焼成体である炭素質物に担持されたLi又はLiを主体とするアルカリ金属とから成る負極体と、セパレータと、Li含有複合酸化物を正極活物質とする正極体とをこの順序で一体的に積層巻回して成る発電要素を具備する非水溶媒二次電池において、前記負極体上の導電層には導電性カーボンペースト溶液に少量の水溶性高分子を添加したものをを用いているので、負極集電体と負極合剤との界面での導電性を前記導電層により向上でき、導電性不良箇所の発生を防止できる。このため前記負極集電体と電解液を反応させガスを発生させる前記界面の電流密度を均一でき、負極集電体に負極合剤を電氣的に良好に接続できる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムまたはリチウムを主体とするアルカリ金属を担持した炭素質物からなる負極体と、セバレータと、リチウム含有複合酸化物を正極活物質とする正極体をこの順序で一体的に積層して成る発電要素を具備する非水溶媒二次電池において、前記負極体の結着剤としてポリアクリル酸とスチレン・ブタジエンゴムを用いることを特徴とする非水溶媒二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、負極担持体として炭素質物を用いた非水溶媒二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の発達に伴い、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、さらに繰り返し充放電が可能な二次電池の開発が要望されている。この種の二次電池としては、負極活物質としてリチウム又はリチウム合金を用い、正極活物質としてモリブデン、バナジウム、チタン、ニオブなどの酸化物、硫化物、セレン化合物等を用いたものが知られている。また最近では、高エネルギー密度を有するマンガン酸化物のサイクル特性を改良・向上させたスピネル型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  や、他のリチウムマンガン酸化物についての検討が活発に行われている。

【0003】 これらのリチウムマンガン酸化物を正極活物質とし、リチウムを負極活物質とする二次電池系においては、充放電サイクルを繰り返すことによって負極活物質であるリチウムの溶解・析出反応が繰り返され、やがてリチウム基板上に針状のリチウムデンドライト析出物を形成するという問題が生じる。そのため、これら二次電池系においては、正極活物質中で徐々に進行する結晶構造の崩れとともに、負極側におけるリチウムデンドライトの生成と溶媒の分解反応によって電池寿命は規定され、200サイクル以上の寿命と長期間にわたる信頼性を有する二次電池の製造は非常に困難であった。

【0004】 このような問題を回避するために、負極に各種の有機化合物を焼成した炭素質物にリチウム又はリチウムを主体とするアルカリ金属を担持させて構成する二次電池の開発が試みられている。このような負極を用いることにより、リチウムデンドライトの析出が防止されサイクル特性が向上し、かつ金属リチウムを使用していないため安全性についても向上されてきている。

【0005】 一方、正極には、上記したマンガン酸化物と異なる反応形態である層状化合物のインターカレーション又はドーピング現象を利用した電極活物質が注目を集めている。これら電極活物質は、充放電反応時において複雑な化学反応を起こさないことから、極めて優れた充放電サイクル特性を有することが期待される。中でも炭素質材料を負極担持体とし、正極活物質として3.5V程度の平均作動動作を示す  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}$

2

、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  等が検討されてきている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、炭素質材料を負極担持体として使用した電池は、充放電サイクル寿命が短く、それゆえ、十分な容量と充放電サイクル数を確保することができなかった。すなわち、結着剤としてポリテトラフルオロエチレンを用いた場合、充放電サイクルの進行とともにリチウムと結着剤であるポリテトラフルオロエチレンとが反応・分解し、負極体の結着能力を大幅に低下させ、結着能力の低下による負極担持体の脱落及び内部短絡などの問題があった。

【0007】 また、結着剤としてエチレン-プロピレン-環状ジエンの三元共重合体を用いたものが提案されているが、かかる結着剤は負極担持体を覆うような結着形態をとるため電池内部抵抗が大幅に増大し、大電流放電等においては十分な特性を得ることができないという問題があった。

【0008】 本発明は、上記問題を解決するためになされたもので、充放電サイクル寿命に優れ、かつ高い容量維持率をもつ非水溶媒二次電池を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記問題を達成するために、本発明の非水溶媒二次電池は、リチウムまたはリチウムを主体とするアルカリ金属を担持した炭素質物からなる負極体と、セバレータと、リチウム含有複合酸化物を正極活物質とする正極体をこの順序で一体的に積層して成る発電要素を具備する非水溶媒二次電池において、前記負極体の結着剤としてポリアクリル酸(PAA)とスチレン・ブタジエンゴム(SBR)を用いることを特徴とするものである。

【0010】 本発明で用いられるリチウム含有複合酸化物は、一般的に次のような方法で合成される。すなわち、リチウムと、Co、Ni、FeまたはMnから選ばれる1種または2種以上の遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、水酸化物などを出発原料として、これらを化学量論比で混合し、焼成することによって得られる。なお、出発原料として炭酸塩が好ましい。焼成温度は出発原料により多少異なるが、通常は600～1,000℃の温度範囲、好ましくは600～800℃の範囲である。

【0011】 負極担持体である炭素質材料は、電池特性の向上のために、好ましくは有機化合物を焼成してなる炭素質物を用いる。この炭素質物の原料となる有機化合物としては、通常使用されているものであれば、特に限定されるものではなく、フェノール樹脂、特にノボラック樹脂並びにポリアクリロニトリルなどを用いることができる。また、この炭素質物としては特願平1-283086号に示すような有機化合物焼成体の特性を有するものが特に好ましい。

3

【0012】本発明で結着剤として用いるポリアクリル酸は、特に限定はなく、市販品のものを用いることができる。特に25%水溶液で中和されているもの、その中でもアンモニウム塩で中和されているものが特に好ましい。

【0013】また、スチレン・ブタジエンゴムについても特に限定はなく一般品を用いることができるが、中でも重合率60~95%、結合スチレン20~50%で、変性のスチレン・ブタジエンゴムラテックスを用いることが好ましい。

【0014】なお、負極体における負極担持体量は全体の90重量%以上であり、結着剤量は0.5~5.0重量%である。そのうちポリアクリル酸は0.5~3.0重量%、好ましくは1.0~1.5重量%であり、スチレン・ブタジエンゴムは1.0~5.0重量%、好ましくは2.0~3.0重量%である。結着剤量が5.0重量%を越えると、負極の内部抵抗が増加し、電池の重負荷放電の能力を大幅に低下させるので好ましくない。また、ポリアクリル酸が3.0重量%を越えると、増粘効果が大きくなり、後述するスラリー化が困難なため好ましくなく、スチレン・ブタジエンゴムが5.0重量%を越えると、結着効果が大きくなり電池の内部抵抗を増加させる原因となるため好ましくない。

【0015】本発明において、非水溶媒二次電池に用いられる非水電解液の電解質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 等のリチウム塩などが挙げられる。このような電解液の溶媒としては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、1,2ジメトキシエタン(DME)が挙げられる。これらの溶媒は、1種または2種以上の混合物で用いることができ、特に充放電サイクル寿命を長くする観点から、プロピレンカーボネート(PC)と1,2ジメトキシエタン(DME)との混合溶媒、エチレンカーボネート(EC)と2-メチルテトラヒドロフランとの混合溶媒、エチレンカーボネート(EC)と1,2ジメトキシエタンとの混合溶媒、プロピレンカーボネート(PC)とエチレンカーボネート(EC)との混合溶媒が好ましい。

【0016】

【作用】本発明の2次電池においては、リチウムまたはリチウムを主体とするアルカリ金属を担持した炭素質物からなる負極体と、セパレータと、リチウム含有複合酸化物を正極活性物質とする正極体をこの順序で一体的に積層して成る発電要素を具備する非水溶媒二次電池において、前記負極体の結着剤としてポリアクリル酸とスチレン・ブタジエンゴムを用いることによりリチウムと結着剤との反応はなくなり、その結果、充放電サイクルを繰り返しても集電体と負極担持体との導電性を損なうことにより生ずる電池内部抵抗の増加、また結着能力の低下

4

による負極担持体の脱落、及び内部短絡はなくなる。したがって、充放電サイクル寿命が向上し、しかも電池性能が安定した非水溶媒二次電池を得ることができる。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と比較して詳細に説明する。

(実施例)市販の炭酸リチウム及び炭酸コバルトを、 $\text{Li}$ と $\text{Co}$ のモル比で $\text{Li}/\text{Co}=1.1$ になるように秤量し、乳鉢において充分混合する。この混合物をアルミナ製の坩堝にいれ、電気炉において800℃で6時間加熱処理する。得られた焼成物は、冷却後再度粉碎し、前と同様に800℃で6時間加熱処理を行い、その後、蒸留水で十分に洗浄し、未反応のアルカリ分を洗い流す。この生成物は粉末X線法で $\text{LiCoO}_2$ と確認された。この生成物90重量%、導電材としてアセチレンブラック7重量%及び結着剤としてエチレン・プロピレン・環状ジエンの三元共重合体3重量%をヘキサン中で混練してスラリー状の正極合剤を調整し、この正極合剤を厚さ10μmの基板上に塗布、風乾した後、加圧成形して一定厚にし、つづいて、0.26mm厚の正極合剤層を有する板状の正極を製造した。

【0018】一方、負極担持体である炭素質材料はノボラック樹脂を窒素雰囲気化で950℃で焼成した後、さらに、2,000℃に加熱して炭素化することによって製造し、粉碎して平均径10μmの粉末とする。結着剤に用いるポリアクリル酸(PAA)は予め蒸留水で溶解させる。スチレン・ブタジエンゴム(SBR)は予め蒸留水に分散させ、上記炭素質材料と結着剤の割合が重量比で96:4(またPAAとSBRの割合が重量比で1:2)となるように分散させスラリー状の負極合剤を製造した。この負極合剤を厚さ10μmのステンレス基板上に塗布・乾燥して厚さ0.2mmの負極合剤層を有する板状の負極を製造した。

【0019】このようにして得られた正・負極を用いて、図1に示すような単三(AA)サイズの非水溶媒二次電池を組み立てた。すなわち、同図に示すように、非水溶媒二次電池1は、底部に絶縁体2が配置され、負極端子を兼ねる有底円筒状のステンレス容器3を有する。この容器3には電極群4が収納されている。この電極群4は負極5、セパレータ6及び正極7をこの順序で積層した帯状物を、負極5が外側に位置するように渦巻き状に巻回した構造になっている。セパレータ6は、電解液を含浸したポリプロピレン性多孔質フィルムから形成されている。各電解液は、プロピレンカーボネートと1,2ジメトキシエタンとの混合溶媒(体積比率50:50)に、電解質として六弗化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )を0.5モル濃度含有する。容器3内で電極群4の上方には、中心を開口した絶縁板8が配置されており、また、この容器3の上部開口部には、絶縁封口体9が容器3に気密にかしめ固定されている。この絶縁板8の中

5

中央開口部には、正極端子10が嵌合されている。この正極端子10は正極7に正極リード11を介して接続されている。なお、負極5は、図示しない負極リードを介して負極端子である容器3に接続されている。

【0020】（比較例1）負極の結着剤にポリテトラフルオロエチレンを用いた以外は実施例と同様の非水溶媒二次電池を組み立てた。

（比較例2）負極の結着剤にエチレン-プロピレン-環状ジエンの三元共重合体を用いた以外は実施例と同様の非水溶媒二次電池を組み立てた。このようにして組立てた実施例、比較例1、2の3種類の非水溶媒二次電池について、20℃の一定温度、100mAの一定電流で4.3Vから3.0Vまでの電圧範囲の充放電評価を行った。その結果を図2に示す。図中、Aは本実施例の電池、Bは比較例の電池、Cは比較例の電池の放電容量維持率曲線である。

【0021】図2から明らかなように、本実施例の非水溶媒二次電池は、比較例の電池に比べ、充放電サイクルを繰り返して行っても高い容量維持率を示し、優れた性能を有することが分かる。一方、評価を終了した電池を分解し、負極電極の表面状態を観察すると、比較例1の電池の電極は炭素材が基板より脱落し易い状態になっており、これはリチウムと結着剤が反応・分解したためによるものと考えられる。また、比較例2の電池は電極表面

にかなりのリチウムが析出していた。

【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の非水溶媒二次電池は、負極担持体に炭素質物を、正極活物質としてリチウム含有複合酸化物を用い、かつ負極体の結着剤としてポリアクリル酸とスチレン・ブタジエンゴムを用いることによって充放電サイクルの進行に伴うリチウムと結着剤との反応・分解等をなくすることができる。その結果、充放電サイクルを繰り返しても集電体と負極担持体との導電性を損なうことによる電池内部抵抗の増加、また結着能力の低下による負極担持体の脱落及び内部短絡をも改善することができるので、容量維持率を向上し、かつ長寿命を有する優れた非水溶媒二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

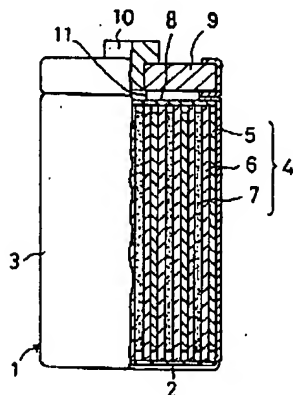
【図1】本発明の一実施例である非水溶媒二次電池の一部断面図。

【図2】本発明の実施例と比較例との充放電サイクル数に対する放電容量維持率の変化を示す特性図。

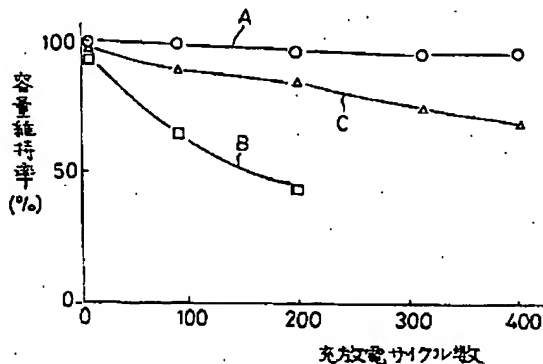
【符号の説明】

1…非水溶媒二次電池、2…絶縁体、3…ステンレス容器、4…電極群、5…負極、6…セパレータ、7…正極、8…絶縁板、9…絶縁封口板、10…正極端子、11…正極リード。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 阿左美 義明

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内